

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 600 669

②1 N° d'enregistrement national :

86 09505

⑤1 Int Cl⁴ : C 10 G 65/12.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 27 juin 1986.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 53 du 31 décembre 1987.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE. —
FR.

⑦2 Inventeur(s) : Pierre-Henri Bigeard, Alain Billon et Pierre
Dufresne.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Jean Colas des Francs.

⑤4 Procédé d'hydrocraquage destiné à la production de distillats moyens.

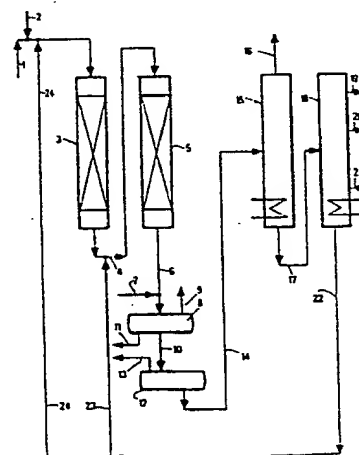
⑤7 Le procédé permet l'obtention de distillats moyens à
partir de coupes pétrolières plus lourdes grâce à un enchaîne-
ment d'hydrotraitements consistant :

a. A hydrotraiter la charge sur un catalyseur non zéolithique,
de façon à convertir de 10 à 40 % en volume de la charge;

b. A hydrocraquer l'intégralité des effluents de l'étape a en
présence de catalyseurs zéolithiques spécifiques, de façon à
convertir au moins 40 % en volume des effluents de l'étape a;
et

c. A fractionner les effluents de l'étape b.

Le procédé conduit à des distillats moyens de très bonne
qualité, avec un rendement et une sélectivité élevés; il pro-
longe la durée de vie des catalyseurs et peut être mis en
œuvre sous des pressions d'hydrogène peu élevées.



FR 2 600 669 - A1

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

La présente invention est relative à un procédé continu d'hydrotraitement et d'hydrocraquage de fractions pétrolières en présence de catalyseurs. Plus particulièrement, l'invention se rapporte à l'obtention de coupes hydrocarbonées de distillats moyens, grâce à un enchainement de traitements consistant en premier lieu à soumettre la charge à un hydrotraitement catalytique, puis à procéder à un hydrocraquage de la totalité des effluents issus de la première étape, en présence d'un nouveau catalyseur zéolithique.

Jusqu'à ces dernières années, dans l'industrie du raffinage, la demande en coupe essence était très forte, mais on assiste actuellement à un accroissement de la demande en coupes de distillats moyens - kérosène et gazoles - au détriment de la coupe essence ; ceci explique l'intérêt nouveau qui est porté à l'hydrocraquage, puisque ce procédé doit permettre d'obtenir des coupes de distillats moyens de bonne qualité, grâce à son activité à la fois craquante et hydrogénante, pouvant conduire à des coupes assez bien hydrogénées, présentant un bon point de fumée pour la coupe kérosène et un indice de cétane satisfaisant pour la coupe gazole.

Toutefois, ce procédé a été, jusqu'à présent, principalement utilisé pour la production de distillats légers - coupe essence - en employant des catalyseurs à caractère très acide, zéolithiques. Or, si ces cata-

lyseurs s'avèrent très efficaces pour l'obtention de coupe essence de bonne qualité, ils ne sont pas adaptés à la production de distillats moyens, du fait même de leur acidité très élevée, qui modifie l'équilibre des fonctions craquantes et hydrogénantes de ces catalyseurs.

On a donc essayé d'utiliser en hydrocraquage des catalyseurs présentant un caractère moins acide dans le but d'obtenir, avec une bonne sélectivité, des distillats moyens de bonne qualité.

10 Parmi ces catalyseurs peu acides se trouvent ceux utilisant comme support des silice-alumine amorphes. On trouve de nombreux catalyseurs commerciaux d'hydrocraquage utilisant de tels supports, auxquels sont généralement associés des métaux des groupes VIB et VIII de la classification périodique des éléments.

15 Ces catalyseurs présentent une fonction hydrogénante forte et une fonction acide faible ; ils sont, de ce fait, dotés d'une très bonne sélectivité en distillats moyens. Cependant, ce type de catalyseur présente le grave inconvénient d'avoir une faible activité, surtout

20 lorsqu'il s'agit de traiter des fractions pétrolières lourdes ; on peut tenter de pallier cet inconvénient en réduisant la vitesse volumique horaire de la charge, ce qui entraîne l'augmentation de volume du réacteur, et/ou en augmentant la température de la réaction. Cette dernière solution ne peut être envisagée qu'en augmentant la

25 pression partielle d'hydrogène, de façon à ce que les conditions thermodynamiques soient favorables aux réactions d'hydrogénation des composés aromatiques.

Cette augmentation de la pression d'hydrogène entraînerait évidemment

30 des difficultés technologiques, se traduisant entre autre par un accroissement des coûts d'investissement. C'est la raison pour laquelle ce type de catalyseurs, trop limité par leur faible activité, ne convient pas pour le traitement des charges de poids moléculaire élevé.

Pour remédier à cet inconvénient majeur, ~~on a donc tenté de mettre au~~
point des catalyseurs zéolithiques présentant un caractère acide
diminué par rapport aux catalyseurs zéolithiques classiques, dans le
but de les rendre plus aptes à l'obtention de distillats moyens par
5 hydrocraquage.

D'une façon générale, deux voies ont été utilisées pour atteindre ce
résultat :

- soit par diminution de la teneur en zéolithe du catalyseur
10 d'hydrocraquage final
- soit par modification du paramètre cristallin de la zéolithe lors du
traitement de stabilisation, ce qui revient à diminuer le rapport
 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans la charpente de la zéolithe, donc le nombre de sites
acides.

15 C'est ainsi qu'il a été récemment décrit, dans la demande de brevet
français publié sous le numéro 2 561 946, une nouvelle classe de
catalyseurs de type zéolithique qui allient une forte activité de
conversion en distillats moyens à une très bonne sélectivité pour
20 l'obtention de ces coupes.

Brièvement résumé, ces catalyseurs sont caractérisés par le fait
qu'ils renferment, en poids, de 2 à 80 %, et de préférence de 3 à 50 %
d'une zéolithe dont les caractéristiques physiques et l'acidité ont
25 été spécialement modifiées.

Il s'agit d'une zéolithe acide HY caractérisée par un rapport molaire
 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compris entre environ 8 et 70 et de manière préférée entre
environ 12 et 40 ; une teneur en sodium inférieure à 0,15 % poids
30 déterminée sur la zéolithe calcinée à 1 100 °C ; un paramètre cristal-
lin a de la maille élémentaire compris entre $24,55 \times 10^{-10}$ m et
 $24,24 \times 10^{-10}$ m et de manière préférée entre $24,38 \times 10^{-10}$ m et
 $24,26 \times 10^{-10}$ m ; une capacité C_{Na} de reprise en ions sodium, exprimée
en gramme de Na par 100 grammes de zéolithe modifiée, neutralisée puis

calcinée, supérieure à environ 0,85 ; une surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T. supérieure à environ $400 \text{ m}^2/\text{g}$ et de préférence supérieure à $550 \text{ m}^2/\text{g}$, une capacité d'adsorption de vapeur d'eau à 25°C pour une pression partielle de 2,6 torrs (1 torr = 133,32 Pa) supérieure à environ 6 %, une répartition poreuse comprenant entre 1 et 20 % et de préférence entre 3 et 15 % du volume poreux contenu dans des pores de diamètre situé entre $20 \times 10^{-10} \text{ m}$ et $80 \times 10^{-10} \text{ m}$, le reste du volume poreux étant contenu dans les pores de diamètre inférieur à $20 \times 10^{-10} \text{ m}$.

Les méthodes d'analyses correspondant aux spécifications ainsi définies sont décrites dans la demande de brevet français citée plus haut.

Ces zéolithes sont fabriquées, généralement à partir d'une zéolithe Y-Na, par une combinaison appropriée de deux traitements de base : (a) un traitement hydrothermique qui associe température et pression partielle de vapeur d'eau, et (b) un échange cationique dans une solution d'un sel d'ammonium ionisable ou traitement acide par, de préférence, un acide minéral fort.

Cependant, si ces nouveaux catalyseurs présentent pour l'obtention de distillats moyens des performances supérieures aux catalyseurs décrits dans l'art antérieur, tant en conversion qu'en sélectivité, ils sont néanmoins sensibles à la présence, dans certaines charges, de certains produits tels que des composés aromatiques polycycliques et des composés azotés. Ceci se traduit, au fil du temps, par une diminution de l'activité du catalyseur, conduisant à une baisse du rendement en distillats moyens si l'on maintient constante la température à laquelle est effectué l'hydrocraquage.

Le but de la présente invention est de remédier à cet inconvénient en utilisant ce nouveau type de catalyseurs en association avec des catalyseurs d'hydrotraitements conventionnels présentant une faible

fonction acide. On a en effet découvert que ces catalyseurs s'avéraient plus actifs, et surtout beaucoup plus stables vis à vis de charges préalablement hydrotraitées que vis à vis de charges riches en produits insaturés, et plus spécialement de charges contenant des
5 molécules aromatiques monocycliques ou polycycliques et/ou des composés azotés tels que des composés hétérocycliques.

On a déjà décrit, dans l'art antérieur, des procédés d'hydrocraquage dans lesquels la charge à traiter est directement mise en contact avec
10 un lit catalytique contenant une zéolithe acide.

C'est ainsi que la demande de brevet FR 2 517 692 décrit un procédé d'hydrocraquage d'huiles lourdes sur un catalyseur zéolithique contenant du fer ; le brevet US 4 202 758 concerne l'hydrocraquage de
15 charges soufrées, renfermant des composés aromatiques et mono oléfiniques sur un catalyseur contenant une zéolithe acide dopée avec divers cations.

Le brevet US 3 558 471 utilise également un catalyseur spécifique à
20 base de zéolithe, suivant un procédé consistant à traiter la charge, en présence d'hydrogène, sur le catalyseur de l'invention, puis, après séparation des effluents légers, dont l'ammoniac, à éventuellement hydrocraquer la fraction lourde provenant de la première étape. Dans le brevet EP 11. 349 on décrit l'hydrocraquage de charges hydrocar-
25 bonées sur deux lits catalytiques disposés en série contenant tous deux des zéolithes

Ces procédés sont décrits comme étant destinés à la production d'hydrocarbures de la coupe essence ; par ailleurs il s'avère que
30 l'utilisation directe en première étape d'un catalyseur n'est pas souhaitable sur le plan de la stabilité du système catalytique.

On a également décrit des procédés consistant à prétraiter par hydrogénation la charge, de façon à la débarrasser des produits poisons

des catalyseurs d'hydrocraquage, tels que les composés azotés. Cette méthode consiste généralement à condenser les produits effluents de l'étape d'hydrotraitement préalable, de façon à éliminer les impuretés gazeuses telles qu'ammoniac et hydrogène sulfuré, comme indiqué, par exemple, dans le brevet US 3 159 564.

Les brevets GB 996 428 et US 3 159 568 concernent tous deux des procédés intégrés d'hydrocraquage visant à l'obtention de distillats légers (coupe essence, à point d'ébullition inférieur à 204 °C). Ils consistent à soumettre la charge à un traitement préalable d'hydro-raffinage, puis à procéder à l'hydrocraquage des effluents de cette étape, sur un catalyseur acide contenant une zéolithe de type Y, dont le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est compris entre 3 et 6 ; après séparation des effluents gazeux et distillation, la coupe présentant un point d'ébullition commençant supérieur à 204 °C est recyclée vers l'étape d'hydrocraquage sur un lit catalytique similaire au premier. Ce type de procédé n'est pas adapté pour produire des distillats moyens car, l'acidité de la zéolithe étant très forte, les réactions de craquage successives conduisent principalement vers la production d'essence.

Le brevet US 3 816 296 décrit un procédé d'hydrocraquage destiné à obtenir des distillats moyens (150-370 °C) à partir de charges hydrocarbonées contenant moins de 20 ppm d'azote ; ce procédé consiste essentiellement à additionner à la charge de l'ammoniac ou des amines hydrocarbonées de façon à obtenir une teneur en azote dans la charge à hydrocraquer comprise entre 5 et 100 ppm. Ainsi, en contrôlant l'acidité du catalyseur d'hydrocraquage par l'ajout de composés basiques divers, on peut modifier le couple conversion-sélectivité de façon à obtenir une meilleure production de distillats moyens.

Le brevet US 3 554 898 concerne également l'obtention de distillats moyens, par un procédé combiné comprenant deux étapes ; la première est une étape d'hydrorafinage et d'hydrocraquage de la charge, au

cours de laquelle on réalise un taux de conversion en distillats moyens compris entre 40 et 70 % en volume. Au cours de cette étape, des composés polyaromatiques de type coronène et ovalène sont formés dans les conditions particulièrement sévères de haute température qui sont retenues pour réaliser la conversion visée et qui sont donc défavorables pour l'hydrogénation des aromatiques. La deuxième étape est constituée par l'hydrocraquage des effluents provenant de la première étape du procédé. Le catalyseur utilisé dans cette deuxième étape est un catalyseur comprenant une zéolithe de type Y présentant un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compris de préférence entre 3 et 6. Suivant la teneur en ammoniac des effluents de la première étape -(une addition d'ammoniac étant possible)- les conditions opératoires sont ajustées de façon à permettre la conversion maximum des composés polyaromatiques de type coronène-ovalène, formés au cours de cette première étape tout en limitant, dans la deuxième étape, la conversion à 30 % en volume de façon à obtenir une sélectivité correcte en distillats moyens.

De même, le brevet EP 093.552 décrit également un procédé d'hydrocraquage à basse pression comprenant deux étapes successives sans séparation intermédiaire d'effluent. La première étape réalise la déazotation de la charge. L'hydrocraquage est réalisé avec un catalyseur à base de zéolithe X ou de zéolithe Y ou de mordenite. La sélectivité est orientée vers la production de distillats moyens en limitant la conversion totale de la charge à moins de 50 % volume et en ne recyclant pas la fraction non convertie.

L'objet de la présente invention est de décrire un procédé d'hydrocraquage d'une charge d'hydrocarbures renfermant au moins 50 % en poids de constituants de points d'ébullition supérieurs à 375 °C en produits de points d'ébullition inférieurs à 375 °C, caractérisé en ce que :

a) on fait réagir de l'hydrogène avec la charge ou avec un mélange de

- la charge avec au moins une fraction d'un courant de recyclage de l'étape (c) au contact d'un premier catalyseur en contrôlant la conversion des composants, respectivement de la charge ou du mélange, de points d'ébullition supérieurs à 375 °C en produits de points d'ébullition inférieurs à 375 °C de manière qu'elle soit de 10 à 40 % en volume, ledit premier catalyseur comprenant une matrice non-zéolithique et au moins un métal ou composé de métal du groupe molybdène, tungstène, nickel et cobalt,
- 5
- 10 b) on fait réagir de l'hydrogène avec l'effluent total de l'étape (a) ou avec le mélange de cet effluent total avec au moins une fraction d'un courant de recyclage de l'étape (c) au contact d'un second catalyseur, en contrôlant la conversion des composants, respectivement de l'effluent total ou du mélange, de points
- 15 d'ébullition supérieurs à 375 °C en produits de points d'ébullition inférieurs à 375 °C de manière qu'elle soit, pour l'étape (b), supérieure à 40 % en volume, ledit second catalyseur comprenant une zéolithe acide HY caractérisée par un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compris entre environ 8 et 70 ; une teneur en sodium inférieure à
- 20 0,15 % poids déterminée sur la zéolithe calcinée à 1 100 °C ; un paramètre cristallin a de la maille élémentaire compris entre $24,55 \times 10^{-10}$ m et $24,24 \times 10^{-10}$ m ; une capacité C_{Na} de reprise en ions sodium, exprimée en gramme de Na par 100 grammes de zéolithe modifiée, neutralisée puis calcinée, supérieure à environ 0,85 ;
- 25 une surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T. supérieure à environ $400 \text{ m}^2/\text{g}$, une capacité d'adsorption de vapeur d'eau à 25 °C pour une pression partielle de 2,6 torrs (1 torr = 133,32 Pa) supérieure à environ 6 %, une répartition poreuse comprenant entre
- 30 1 et 20 % du volume poreux contenu dans des pores de diamètre situé entre 20×10^{-10} m et 80×10^{-10} m, le reste du volume poreux étant contenu dans les pores de diamètre inférieur à 20×10^{-10} m ;
- c) on fractionne l'effluent de l'étape (b) de façon à séparer au moins une fraction renfermant, en majeure partie, des constituants de

5 points d'ébullition inférieurs à 375 °C environ, constituant un produit du procédé, d'une fraction renfermant, en majeure partie, des constituants de points d'ébullition supérieurs à 375 °C environ, ces derniers constituant les courants de recyclage éventuellement utilisés aux étapes (b) et (c), le procédé étant en outre caractérisé en ce que le taux global de conversion de la fraction de la charge fraîche de points d'ébullition supérieurs à 375 °C en produits de points d'ébullition inférieurs à 375 °C est d'au moins 70 % en volume.

10

L'utilisation d'un tel procédé présente plusieurs caractéristiques :

15 - Au cours de la première étape, l'emploi d'un catalyseur privilégiant l'hydrogénation par rapport au craquage, utilisé dans des conditions thermodynamiques et cinétiques appropriées, permet une réduction importante de la teneur en hydrocarbures aromatiques polycycliques condensés. Dans ces conditions, la majeure partie des produits azotés de la charge sont également transformés. Cette opération permet donc d'éliminer deux types de composés dont on sait
20 qu'ils sont des poisons du catalyseur d'hydrocraquage. Ce double but ne peut être obtenu qu'au détriment de la conversion globale de la charge en distillats moyens, qui est de ce fait, volontairement limitée dans la première étape du procédé de l'invention.

25

- La deuxième étape du procédé consiste à soumettre la totalité des effluents de la première étape à un hydrocraquage mettant en oeuvre des catalyseurs à base de zéolithes dont les caractéristiques physiques et l'acidité ont été spécialement modifiées. La description de ces catalyseurs a fait l'objet de la demande de brevet français publié sous le n° 2 561 946. Ainsi, ces zéolithes présentent
30 une activité et une sélectivité améliorées par rapport aux autres systèmes de l'art antérieur à base de zéolithes.

- La sélectivité en distillats moyens (points d'ébullition compris entre 150 et 375 °C) est fonction du taux de conversion global, mais reste toujours élevée, comprise entre 75 et 65 % en poids.

5

- Les distillats moyens obtenus grâce au procédé de l'invention présentent de très bonnes caractéristiques, du fait de leur caractère très paraffinique. C'est ainsi qu'il est possible d'obtenir, en opérant sous une pression partielle d'hydrogène de l'ordre de 100 bars une coupe kérosène (ébullition 150-250 °C) ayant un point de fumée égal ou supérieur à 30 mm, et une coupe gazole (ébullition 250-375 °C) d'indice de cétane égal ou supérieur à 65.

- L'utilisation des deux étapes du procédé de l'invention permet d'augmenter d'une façon importante la durée de vie des catalyseurs utilisés. Cette durée de vie peut être représentée par l'élévation de la température réactionnelle, par unité de temps, nécessaire au maintien d'un taux de conversion par passe constant. C'est ainsi qu'en utilisant comme charge un distillat sous vide de type 150 Neutral, et en opérant sous une pression partielle d'hydrogène de 100 bars, on n'observe, selon le procédé de l'invention, qu'une perte d'activité nécessitant une élévation de température de 1,5 °C par mois pour maintenir un taux de conversion de 70 % par passe.

25

- Utilisé dans des conditions classiques de pression partielle d'hydrogène généralement supérieure à 100 bars, le procédé de l'invention présente un ensemble de caractéristiques (rendement, sélectivité, durée de vie des catalyseurs et qualité des produits obtenus) telles qu'il est possible de le mettre en oeuvre sous des pressions partielles d'hydrogène inférieures, telles que de 30 à 100 bars, tout en conservant l'essentiel de ses caractéristiques. Ceci présente un avantage économique considérable, tant du point de vue des coûts d'investissement que des coûts opératoires.

30

On opère de préférence à conversion totale, c'est à dire en recyclant la fraction d'hydrocarbures non convertie (c'est à dire présentant un point d'ébullition supérieur à environ 375 °C). Ce recyclage peut, selon les cas, être effectué au niveau de la première étape d'hydrotraitement ou de l'étape d'hydrocraquage ; ce choix dépend essentiellement de la qualité de la fraction recyclée. Dans le cas où cette fraction présente une densité relativement élevée et une teneur en aromatiques assez importante il est préférable que le recyclage soit effectué au niveau du réacteur d'hydrogénation, afin de réduire au minimum la teneur en aromatiques.

Cependant, dans le cas le plus général, la teneur en aromatiques du résidu (fraction non convertie) est faible et le recyclage de ce résidu est effectué au niveau de la deuxième étape du procédé, ce qui évite une dilution de la charge dans la première étape. La quantité d'aromatiques mono-di-poly, mesurée selon la méthode de BURDETT R.A., TAYLOR L.W., JOHNS L.C. décrite dans l'article : "Determination of aromatic hydrocarbons in lubricating oils fractions by far U.V absorption spectroscopy" publié dans l'ouvrage "Molecular spectroscopy" de l'Institute of Petroleum London 1955 p.30, est en effet le plus souvent inférieure à 2 % poids. L'analyse détaillée des aromatiques extraits au DMSO (diméthylsulfoxyde) par spectrométrie de masse montre qu'il n'existe pas de structures polycondensées supérieures à l'ovalène. Si la quantité d'aromatiques dans le résidu est supérieure à 5 % poids il est préférable d'effectuer le recyclage du résidu au niveau du premier réacteur afin d'éviter une désactivation rapide du catalyseur d'hydrocraquage.

Le catalyseur de la première étape est constitué d'une matrice non zéolithique et d'au moins un métal ou composé de métal ayant une fonction hydro-déshydrogénante. La matrice est de préférence constituée essentiellement d'alumine ou de silice alumine amorphe ; elle peut également renfermer de l'oxyde de bore, de la magnésie, de la zircone, de l'oxyde de titane, de l'argile, ou une combinaison de

ces oxydes. La fonction hydro-déshydrogénante est remplie par au moins un métal ou composé de métal du groupe molybdène, tungstène, nickel et cobalt. On peut notamment utiliser une combinaison de métaux du groupe VI (molybdène et/ou tungstène notamment) et de métaux du groupe VIII (cobalt et/ou nickel notamment) de la classification périodique des éléments.

Ce catalyseur pourra contenir avantageusement du phosphore ; en effet il est connu dans l'art antérieur que le composé apporte deux avantages aux catalyseurs d'hydrotraitement : une facilité de préparation lors notamment de l'imprégnation des solutions de nickel et de molybdène, et une meilleure activité d'hydrogénation.

La concentration totale en oxydes de métaux des groupes VI et VIII est comprise entre 5 et 40 % en poids et de préférence entre 7 et 30 % et le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre métal (ou métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux) du groupe VIII est compris entre 20 et 1,25 et de préférence entre 10 et 2. La concentration en oxyde de phosphore P_2O_5 sera inférieure à 15 % poids et de préférence à 10 % poids.

- Le catalyseur de deuxième étape est constitué d'une zéolithe, d'une matrice et d'une fonction hydro-déshydrogénante. La teneur pondérale en zéolithe est comprise entre 2 et 80 % et de préférence entre 3 et 50 % par rapport au catalyseur final.

Les spécifications de la zéolithe sont les suivantes :
C'est une zéolithe acide HY caractérisée par différentes spécifications : un rapport molaire SiO_2/Al_2O_3 compris entre environ 8 et 70 et de manière préférée entre environ 12 et 40 ; une teneur en sodium inférieure à 0,15 % poids déterminée sur la zéolithe calcinée à 1 100 °C ; un paramètre cristallin a de la maille élémentaire compris entre $24,55 \times 10^{-10}$ m et $24,24 \times 10^{-10}$ m et de manière préférée entre $24,38 \times 10^{-10}$ m et $24,26 \times 10^{-10}$ m ; une capacité C_{Na} de reprise en ions sodium, exprimée en gramme de Na par 100 grammes de zéolithe.

modifiée, neutralisée puis calcinée, supérieure à environ 0,85 ; une surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T. supérieure à environ $400 \text{ m}^2/\text{g}$ et de préférence supérieure à $550 \text{ m}^2/\text{g}$, une capacité d'adsorption de vapeur d'eau à 25°C pour une pression partielle de 2,6 torrs (1 torr = 133,32 bars), supérieure à environ 6 %, une répartition poreuse comprenant entre 1 et 20 % et de préférence entre 3 et 15 % du volume poreux contenu dans des pores de diamètre situé entre $20 \times 10^{-10} \text{ m}$ et $80 \times 10^{-10} \text{ m}$, le reste du volume poreux étant contenu dans les pores de diamètre inférieur à $20 \times 10^{-10} \text{ m}$.

10

La zéolithe peut être éventuellement dopée par des éléments métalliques comme par exemple les métaux de la famille des terres rares, notamment le lanthane et le cérium, ou des métaux nobles ou non nobles du groupe VIII, comme le platine, le palladium, le ruthénium, le rhodium, l'iridium, le fer ou d'autres métaux comme le manganèse, le zinc, le magnésium.

15

La matrice est choisie dans le groupe constitué par au moins l'alumine, la silice, la silice alumine, l'alumine-oxyde de bore, la magnésie, la silice-magnésie, le zircone, l'oxyde de titane, l'argile.

20

La fonction hydro-déshydrogénante est constituée d'une combinaison de métaux des groupes VI (molybdène et/ou tungstène notamment) et des métaux du groupe VIII (cobalt et/ou nickel notamment) de la classification périodique des éléments. Ce catalyseur pourra aussi contenir avantageusement du phosphore.

25

La concentration totale en oxydes de métaux est comprise entre 1 % et 40 % en poids et de préférence entre 3 et 30 % et le rapport pondéral exprimé en oxydes métalliques entre métal (ou métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux du groupe VIII est compris entre 20 et 1,25 et de préférence entre 10 et 2. La concentration en oxyde de phosphore (P_2O_5) sera inférieure à 15 % poids et de préférence à 10 % poids.

30

Les charges utilisables dans le cadre de l'invention sont des fractions pétrolières d'origines diverses telles que, par exemple, des distillats atmosphériques, des distillats sous vide; des huiles brutes désasphaltées pouvant avoir ou non subi un traitement thermique de type viscoréduction ou hydroviscoréduction, des gazoles provenant de craquage catalytique, ou d'unités de traitement thermique.

Ces charges présentent des points d'ébullition supérieurs à 100 °C, et par exemple compris entre 200 et 580 °C, et sont constituées de préférence au moins à 80 % en volume de composés dont les points d'ébullition sont au moins égaux à 340 °C. Leur teneur en composants de points d'ébullition supérieurs à 375 °C est d'au moins 50 %.

La teneur en azote organique de ces charges peut atteindre plusieurs milliers de parties par million, cependant, les charges préférentiellement utilisées ont une teneur en azote inférieure à 2 500 ppm. La teneur pondérale en soufre des charges utilisables peut être de l'ordre de 1 à 5 % et plus généralement de 1 à 3 %, et leur teneur pondérale en composés aromatiques est en général inférieure ou égale à 70 %.

La conversion en 375° est définie comme étant le rapport, exprimé en pourcentage, de la fraction pondérale de l'effluent ayant un point d'ébullition inférieur à 375 °C diminuée de la fraction de la charge à point d'ébullition inférieur à 375 °C, à la fraction de la charge ayant un point d'ébullition supérieur à 375 °C.

La sélectivité est définie comme étant le rapport, exprimé en pourcentage, de la fraction pondérale d'effluent ayant un point d'ébullition compris entre 150 et 375 °C à la fraction convertie.

Dans la mise en oeuvre du procédé de l'invention, on peut employer un large éventail de conditions de réaction. Généralement, la température du catalyseur de première étape est supérieure à 250 °C et de

- préférence comprise entre 320 et 430 °C. La température du catalyseur de deuxième étape est en général supérieure à 250 °C et préférentiellement comprise entre 300 et 450 °C. La pression partielle d'hydrogène est supérieure à 30 bars et de préférence supérieure à 50 bars. Généralement, le taux de recyclage d'hydrogène est compris entre 200 et 3 000 litres d'hydrogène par litre de charge. La vitesse volumique horaire est comprise en général entre 0,2 et 10 h⁻¹, et de préférence entre 0,5 et 5 h⁻¹.
- 10 Les catalyseurs de première étape et de deuxième étape sont généralement dans des rapports volumiques de 15/85 à 85/15 et de préférence de 25/75 à 75/25.
- Le procédé de la présente invention peut être mieux compris en se référant à la figure qui est un schéma de réalisation possible.
- 15 pièces d'équipements annexes tels que pompes, vannes...., sont volontairement omises dans un but de simplification.

Une charge hydrocarbonée, telle que précédemment décrite, est envoyée par la ligne 1 au premier réacteur 3 contenant le catalyseur d'hydro-

20 traitement, ainsi que l'hydrogène nécessaire venant de la ligne 2. Dans les conditions opératoires précédemment décrites, la charge est presque totalement désulfurée, déazotée et la teneur en aromatiques est fortement réduite. L'effluent du premier réacteur 3 est envoyé au deuxième réacteur 5 contenant le catalyseur d'hydrocraquage par la

25 ligne 4. Dans les conditions opératoires préalablement décrites, la charge est alors partiellement transformée en kérosène et en gazole. L'effluent sortant de la zone réactionnelle par la ligne 6 est envoyé dans un séparateur haute pression 8 après injection préalable d'eau de lavage par la ligne 7. Les gaz provenant du séparateur haute pression

30 sont évacués par la ligne 9 et ces gaz contenant une forte teneur en hydrogène sont recyclés après un lavage éventuel permettant l'élimination de l'hydrogène sulfuré. L'eau de lavage contenant l'ammoniac et une partie de l'hydrogène sulfuré dissous est évacuée du séparateur haute pression 8 par la ligne 11. L'effluent hydrocarboné

liquide est envoyé par la ligne 10 dans un séparateur basse pression 12. Les gaz provenant de cette détente, principalement des hydrocarbures légers $C_1 - C_3$, sont évacués par la ligne 13 et peuvent être utilisés dans le réseau fuel gaz. L'effluent liquide du séparateur basse pression 12 est envoyé par la ligne 14 dans une colonne de stabilisation 15 permettant d'éliminer totalement les hydrocarbures légers $C_1 - C_5$ et l'hydrogène sulfuré présents dans l'effluent en tête de colonne (ligne 16). L'effluent liquide restant est alors envoyé à un dispositif de fractionnement 18 par la ligne 17. La fraction essence distillant en tête de colonne 18 est soutirée par la ligne 19 et pourra être utilisée comme charge de réformage catalytique. La coupe kérosène et la fraction gazole sont soutirées par les lignes 20 et 21. Le produit du fond de colonne est recyclé au système réactionnel par la ligne 22. Cette recirculation peut être effectuée soit au premier réacteur par la ligne 24 soit au deuxième réacteur par la ligne 23.

Les caractéristiques de l'invention sont précisées par quelques exemples présentés ci-après, qui ne peuvent en limiter la portée.

Dans ces exemples, on utilise des catalyseurs d'hydrotraitement et des catalyseurs d'hydrocraquage dont les principales caractéristiques sont indiquées ci-dessous.

Les catalyseurs d'hydrotraitement A et B utilisés dans la première étape du procédé sont des catalyseurs commerciaux présentant un caractère peu acide.

Ils ont une surface spécifique de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ et se présentent sous la forme d'extrudés de 1,2 mm de diamètre. Ils ont la composition suivante exprimée en pourcentage pondéral.

Catalyseur A	NiO	3 %	Catalyseur B	NiO	3 %
	Mo O_3	16 %		Mo O_3	16 %
	Al_2O_3	81 %		P_2O_5	6 %
				Al_2O_3	75 %

Dans la deuxième étape des exemples suivants, on utilise divers catalyseurs d'hydrocraquage, appelés C, D, E et F.

5 Les catalyseurs C et D sont des catalyseurs commerciaux qui ne sont pas utilisables dans le cadre de l'invention, mais sont utilisés pour des exemples comparatifs.

Le catalyseur C est un catalyseur non zéolithique à base de silice-alumine.

10 Il se présente sous forme d'extrudés de 1,5 mm de diamètre ; sa surface spécifique est de $230 \text{ m}^2/\text{g}$; sa composition pondérale est la suivante :

	Ni O	:	4 %
	Mo O ₃	:	16 %
15 catalyseur C	Al ₂ O ₃	:	45 %
	SiO ₂	:	35 %

Le catalyseur D est un catalyseur à base de zéolithe dont les principales propriétés physico-chimiques sont les suivantes :

20	paramètre cristallin	:	24,50	10^{-10} m
	teneur en sodium	:	0,1 %	
	rapport SiO ₂ /Al ₂ O ₃	:	moltaire	: 5,5
	surface spécifique	:	760	m^2/g
	capacité de reprise en eau à (P/Po = 0,1)	:	23,1 %	
25	capacité de reprise en ions sodium	:	4,5 %	

Le catalyseur a la composition pondérale suivante :

	Ni O	:	4 %
	Mo O ₃	:	16 %
30 Catalyseur D	Al ₂ O ₃	:	65 %
	zéolithe	:	15 %

Les catalyseurs d'hydrocraquage E et F sont à base de zéolithe. Ils ont été décrits dans la demande de brevet français publié sous le

numéro 2 561 946. Cette zéolithe a les caractéristiques suivantes :

paramètre cristallin : $24,29 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
 teneur en sodium : 0,15 % poids
 rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molaire : 32
 surface spécifique : $815 \text{ m}^2/\text{g}$
 capacité de reprise en eau à ($P/P_0 = 0,1$) : 11,3 %
 capacité de reprise en ions sodium : 0,97 %

Les catalyseurs ont la composition pondérale suivante :

10	Ni O	: 4 %	Ni O	: 4 %
	Mo O ₃	: 16 %	Mo O ₃	: 16 %
	Catalyseur E Al ₂ O ₃	: 65 %	Catalyseur F P ₂ O ₅	: 5 %
	zéolithe	: 15 %	Al ₂ O ₃	: 60 %
15			zéolithe	: 15 %

Dans les exemples qui suivent, trois types de charges sont utilisés qui sont dénommées G_1 , G_2 , G_3 . Elles sont définies ci-après :

La charge G_1 est une charge de type distillat sous vide dont les caractéristiques sont les suivantes :

20	densité d15/4	0,910	
	teneur pondérale en soufre	2,10 %	
	intervalle de distillation		Point initial 340 °C
	(suivant la norme ASTM D1160)		Point 20 % 375 °C
25			Point 50 % 420 °C
			Point final 540 °C

La charge G_2 est un distillat sous vide lourd. Ses caractéristiques sont :

30	densité d15/4	0,925	
	teneur pondérale en soufre	2,4 %	
	intervalle de distillation		Point initial 360 °C
	(suivant la norme ASTM D1160)		Point 10 % 375 °C

Point 50 % 440 °C
Point final 580 °C

La charge G_3 est une huile désasphaltée au propane. Ses caractéristiques sont les suivantes :

densité d15/4 0,931

teneur pondérale en soufre 2,37 %

intervalle de distillation

(suivant la norme ASTM D1160)

Point initial 409 °C

Point 50 % 589 °C

- Exemples 1 à 3

Ces exemples montrent la désactivation de divers catalyseurs d'hydrocraquage utilisés sans étape d'hydrotraitement préalable.

- On procède à l'hydrocraquage de la charge G_1 définie auparavant, sans recyclage de liquide, les catalyseurs ayant été préalablement activés par sulfuration.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Température : 395 °C
- Vitesse volumique horaire : 1 h^{-1}
- Taux de recyclage d'hydrogène : 1 000 l/litre de charge
- Pression Totale : $130 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (130 bars)

Les résultats de conversion de la charge en fonction du temps sont donnés dans le tableau 1.

Tableau 1

		temps (heures)	100	250	500
30	Exemple 1 Catalyseur C Conversion 375° (% Pds)		60	48	37
		(% vol)	67,6	52,8	40
	Exemple 2 Catalyseur D Conversion 375° (% Pds)		72	49	32
		(% vol)	82	53,8	34,5

	temps (heures)	100	250	500
Exemple 3 Catalyseur E Conversion 375° (% Pds)		70	55	45
	(% vol)	79,4	61	50

On remarque que l'ensemble des catalyseurs se désactivent très rapidement en fonction du temps.

10 - Exemples 4 à 6

- Dans ces exemples, on procède au traitement de la charge G_2 en suivant l'enchaînement d'étapes du procédé de l'invention. Ces exemples montrent la moindre désactivation des catalyseurs d'hydrocraquage grâce à l'étape d'hydrotraitement préalable. On notera aussi le meilleur rendement en coupe distillats moyens 150-375 °C obtenu avec le catalyseur d'hydrocraquage E de l'invention ainsi que sa moindre désactivation.

L'hydrotraitement de la charge est effectué avec le catalyseur A dans les conditions suivantes :

- Température : 395 °C
- Vitesse volumique horaire : 1 h^{-1}
- Taux de recyclage d'hydrogène : 1000 l/litre de charge
- Pression totale : 130 bars.

25 La conversion ainsi réalisée est de 26 % poids en 375° soit 28,4 % volume.

L'étape d'hydrocraquage est alors réalisée avec la totalité de l'effluent de la première étape et en recyclant la fraction non-convertie à point d'ébullition supérieur à 375 °C. Les conditions opératoires utilisées sont les mêmes pour les catalyseurs C, D et E 30 sauf la température réactionnelle qui est ajustée de façon à ce que la conversion de la deuxième étape soit constante et égale à 63,5 % poids, soit 73 % volume.

- Vitesse volumique horaire : 2 h^{-1}
- Taux de recyclage d'hydrogène : 1000 l/litre de charge
- Pression totale : 130 bars.

5 Le tableau 2 rassemble les résultats obtenus.

Tableau 2

		temps (heures)	100	500	1000
10	Exemple 4	Catalyseurs	Température réaction-		
		A et C	nelle °C	405	410
			Rendement en % poids	72	71
			150-375 °C		70
15	Exemple 5	Catalyseurs	Température réaction-		
		A et D	nelle °C	370	371
			Rendement en % poids	61	60
			150-375 °C		59
20	Exemple 6	Catalyseurs	Température réaction-		
		A et E	nelle °C	375	375
			Rendement en % poids		
			150-375 °C	71,5	71
25					70,5

Ce tableau montre que l'association du catalyseur A d'hydrotraitement avec les catalyseurs d'hydrocraquage zéolithiques D et E présente une activité nettement supérieure à l'association du catalyseur d'hydrotraitement A avec le catalyseur d'hydrocraquage C non zéolithique.

30

- Exemples 7 à 8

Dans ces exemples, on procède au traitement de la charge G_1 définie auparavant en utilisant dans l'étape d'hydrotraitement le catalyseur B et dans l'étape d'hydrocraquage le catalyseur F. L'efficacité des

catalyseurs est testée dans les conditions opératoires suivantes, après 500 h de fonctionnement. Dans les deux cas, on recycle la fraction d'effluents finale non convertie (fraction de point d'ébullition supérieur à 375 °C) vers l'étape d'hydrocraquage.

5

- Exemple 7

L'étape d'hydrotraitement est effectuée dans les conditions suivantes :

- vitesse volumique horaire : 1 h^{-1}
- 10 - température de traitement : 390 °C
- pression : 130.10^5 Pa (130 bars)
- taux de recyclage d'hydrogène : 1000 l/l de charge.

Dans ces conditions, la conversion en coupe 375° obtenue après cette
15 étape est de 30 % en poids soit 34 % en volume.

Les conditions opératoires de l'étape d'hydrocraquage suivante sont :

- vitesse volumique horaire : 2 h^{-1}
- température de traitement : 375 °C
- pression : 130.10^5 Pa (130 bars).

20

Le rendement global est de 70 % en poids soit 81 % en volume.

. La fraction kérosène obtenue par distillation (fraction 150-250 °C) représente 32 % en poids par rapport à la charge : ses caractéristiques sont les suivantes :

- 25 - densité $d_{15/4} = 0,805$
- point de fumée (déterminé selon la norme ASTM D 1322) = 30 mm

. La fraction gazole (ébullition 250-375 °C) représente 38 % en poids de la charge, ce qui correspond à une sélectivité en
30 distillat moyen (150-375 °C) de 70 % - Les caractéristiques de cette fraction sont :

- densité $d_{15/4} = 0,816$
- indice de cétane (déterminé selon la norme ASTM 613) = 63
- point d'écoulement (déterminé selon la norme ASTM D97) = -21 °C

- Dans ces conditions opératoires de traitement de la charge G_1 , la désactivation du système catalytique, exprimée en °C par mois indiquant l'augmentation de la température réactionnelle de façon à maintenir la conversion globale par passe à 70 % en poids est de 1,5 °C/mois.

- Exemple 8

- L'étape d'hydrotraitement est conduite dans les conditions opératoires suivantes :
- 10 - vitesse volumique horaire : 1 h^{-1}
- température de traitement : 395 °C
- pression : $70 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (70 bars)
- taux de recyclage d'hydrogène : 750 l/l de charge.
- 15 La coupe 375° obtenue après cette étape représente 32 % en poids soit 35 % en volume de la charge.
- Les conditions opératoires de l'étape d'hydrocraquage sont :
- 20 - vitesse volumique horaire : 1 h^{-1}
- température de traitement : 380 °C
- pression : $70 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (70 bars).

Le rendement global est de 70 % en poids soit 78,6 % volume en fraction bouillant à moins de 375 °C.

- 25 . La fraction kérosène (150-250 °C) représente en poids 31 % de la charge, elle présente les caractéristiques suivantes :
- densité $d_{15/4}$: 0,815
- point de fumée : 20 mm
- 30 . La fraction gazole (250-375 °C) représente 39 % en poids de la charge ; ses caractéristiques principales sont :
- densité $d_{15/4}$: 0,830
- indice de cétane : 52
- point d'écoulement : -15 °C

La désactivation du système catalytique, mesurée dans les mêmes conditions que pour l'exemple 8, est de 4 °C/mois.

- Exemple 9

5 On traite, dans cet exemple, la charge G₃ (huile désasphaltée dont les caractéristiques ont été données auparavant) ; les catalyseurs utilisés dans l'étape d'hydrotraitement et d'hydrocraquage sont respectivement les catalyseurs B et F ayant déjà fonctionné pendant 350 h. Dans cet exemple, on ne recycle pas la fraction non convertie.

10

Les conditions opératoires sont :

. étape d'hydrotraitement :

- vitesse volumique horaire : 1 h⁻¹
- température de traitement : 400 °C
- 15 - pression : 140.10⁵ Pa (140 bars)
- taux de recyclage d'hydrogène : 1 200 l/l de charge.

On convertit dans cette étape 25 % en poids soit 27,5 % en volume de la charge en fraction 375⁻.

20

. étape d'hydrocraquage :

- vitesse volumique horaire : 1 h⁻¹
- température de traitement : 385 °C
- pression : 140.10⁵ Pa (140 bars)

25 La conversion globale en fraction bouillant à moins de 375 °C est de 72 % en poids soit 79 % en volume. La fraction kérosène représente 18 % en poids de la charge, la fraction gazole représente 26 % en poids de la charge. (sélectivité en distillats moyens = 73 %).

30

REVENDECATIONS

1. Procédé d'hydrocraquage d'une charge d'hydrocarbures renfermant au moins 50 % en poids de constituants de points d'ébullition supérieurs à 375 °C en produits de points d'ébullition inférieurs à 375 °C, caractérisé en ce que :

a) on fait réagir de l'hydrogène avec la charge ou avec un mélange de la charge avec au moins une fraction d'un courant de recyclage de l'étape (c) au contact d'un premier catalyseur en contrôlant la conversion des composants, respectivement de la charge ou du mélange, de points d'ébullition supérieurs à 375 °C en produits de points d'ébullition inférieurs à 375 °C de manière qu'elle soit de 10 à 40 % en volume, ledit premier catalyseur comprenant une matrice non-zéolithique et au moins un métal ou composé de métal du groupe molybdène, tungstène, nickel et cobalt,

b) on fait réagir de l'hydrogène avec l'effluent total de l'étape (a) ou avec le mélange de cet effluent total avec au moins une fraction d'un courant de recyclage de l'étape (c) au contact d'un second catalyseur, en contrôlant la conversion des composants, respectivement de l'effluent total ou du mélange, de points d'ébullition supérieurs à 375 °C en produits de points d'ébullition inférieurs à 375 °C de manière qu'elle soit, pour l'étape (b), supérieure à 40 % en volume, ledit second catalyseur comprenant une zéolithe acide HY caractérisée par un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compris entre environ 8 et 70 ; une teneur en sodium inférieure à 0,15 % poids déterminée sur la zéolithe calcinée à 1 100 °C ; un paramètre cristallin a de la maille élémentaire compris entre $24,55 \times 10^{-10}$ m et $24,24 \times 10^{-10}$ m ; une capacité C_{Na} de reprise en ions sodium, exprimée en gramme de Na par 100 grammes de zéolithe modifiée, neutralisée puis calcinée, supérieure à environ 0,85 ; une surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T. supérieure à environ 400 m²/g, une capacité d'adsorption de vapeur d'eau à

25 °C pour une pression partielle de 2,6 torrs (1 torr = 133,32 Pa) supérieure à environ 6 %, une répartition poreuse comprenant entre 1 et 20 % du volume poreux contenu dans des pores de diamètre situé entre 20×10^{-10} m et 80×10^{-10} m, le reste du volume poreux étant contenu dans les pores de diamètre inférieur à 20×10^{-10} m ;

c) on fractionne l'effluent de l'étape (b) de façon à séparer au moins une fraction renfermant, en majeure partie, des constituants de points d'ébullition inférieurs à 375 °C environ, constituant un produit du procédé, d'une fraction renfermant, en majeure partie, des constituants de points d'ébullition supérieurs à 375 °C environ, ces derniers constituant les courants de recyclage éventuellement utilisés aux étapes (b) et (c), le procédé étant en outre caractérisé en ce que le taux global de conversion de la fraction de la charge fraîche de points d'ébullition supérieurs à 375 °C en produits de points d'ébullition inférieurs à 375 °C est d'au moins 70 % en volume.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la zéolithe présente un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre environ 12 et 40, un paramètre cristallin α entre $24,38 \times 10^{-10}$ m et $24,26 \times 10^{-10}$ m, une surface spécifique supérieure à $550 \text{ m}^2/\text{g}$ et une répartition poreuse comprenant de 3 à 15 % du volume poreux contenu dans des pores de diamètre situé entre 20×10^{-10} m et 80×10^{-10} m.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel on opère à conversion totale, en recyclant la fraction d'hydrocarbures non-convertie à l'étape (a) lorsque cette fraction renferme au moins 5 % en poids d'hydrocarbures aromatiques.

4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel on opère à conversion totale, en recyclant la fraction d'hydrocarbures non-convertie à l'étape (b) lorsque cette fraction renferme au moins

2 % en poids d'hydrocarbures aromatiques.

5 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la matrice du catalyseur de l'étape (a) consiste en alumine ou silice-alumine amorphe et la concentration totale en oxydes de métaux du groupe molybdène, tungstène, nickel et cobalt est de 7 à 30 % en poids et le rapport pondéral, exprimé en oxyde de métal, entre métal du groupe molybdène et tungstène et métal du groupe nickel et cobalt est de 2 à 10.

10

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel la teneur pondérale en zéolithe du catalyseur de l'étape (b) est de 3 à 50 %, ledit catalyseur renfermant 3 à 30 % en poids de métaux, exprimé en oxydes, avec un rapport, exprimé en oxydes, du tungstène et du molybdène au nickel et au cobalt de 2 à 10, ledit catalyseur renfermant en outre une matrice.

15

20

